Prof.

BERICHT

ÜBER DEN

II. INTERNATIONALEN KÄLTEKONGRESS

WIEN 1910 6.–12. OKTOBER

BAND I.

WIEN 1911
VERLAG DES II. INTERNAT. KÄLTEKONGRESS
DRUCK VON J. WEINER, WIEN

Über Wärmeleitung pulverförmiger Körper und ein hierauf gegründetes neues Wärme-Isolierungsverfahren.

Von Professor Maryan von Smoluchowski.

Die bisher bekannten Methoden der Wärme-Isolierung zerfallen in zwei Klassen, welche einerseits durch die seit altersher übliche Verwendung von Hüllen aus fein zerteilten Stoffen, wie Filz, Kork, Kieselgur u. dgl., andererseits durch die von Dewar eingeführten doppelwandigen Vakuumgefäße repräsentiert werden. Die Art, wie letztere wirken, ist wohl bekannt: sie beruht darauf, daß die Wärmekonvektion und Wärmeleitung des Zwischenraumes durch dessen Evakuierung fast vollständig, die Wärmestrahlung der Gefäßwände durch deren Versilberung zum großen Teile aufgehoben wird.

Dagegen ist die Wirkungsweise der ersteren Verfahren weniger leicht verständlich. Die dabei verwendeten Stoffe wirken offenbar vor allem dadurch isolierend, daß sie die Entstehung von Konvektionsströmen und die Strahlung verhindern, und damit stimmt die Tatsache überein, daß solche Stoffe, welche sich im Zustande äußerst feiner Zerteilung befinden, und deren Substanz nur einen sehr geringen Teil des gesamten Volumens einnimmt, eine der Luft nahe kommende Leitfähigkeit besitzen. [z. B. Säugetierhaare $k = 0·0000576$ (Rubner), Federn $k = 0·0000574$ (Rubner), Korkpulver $k = 0·0000728$ (Verf.)] Allerdings, wenn nur jene Umstände in Betracht kämen, müßte die Wärmeleitfähigkeit solcher Stoffe immer größer sein als die der Luft allein, da soweit bekannt, alle festen (und flüssigen) massiven Substanzen eine größere Leitfähigkeit als die Luft besitzen, und doch gibt es, wie schon jetzt bemerkt werden soll, auch derartige Stoffe mit geringerer Leitfähigkeit, wie z. B. Ruß, was umso schwieriger verständlich wäre, als die Leitfähigkeit der Kohle erheblich größer ist [$k = 0·01$ bis $0·0003$, Landolt und Börnst.].

Das Ungenügende jener Erklärungsweise zeigt sich jedoch klar, sobald solche Stoffe im luftverdünnten Raum untersucht werden; dann ändert sich die Sachlage vollständig, indem die Leitfähigkeit derselben weit unter jene der Luft sinkt. Daß eine solche Erscheinung bei niedrigen Drucken eintreten müsse, hatte ich aus theoretischen Gründen vorausgesehen, welche weiter unten auseinandergesetzt werden sollen, und deshalb habe ich eine

systematische Experimentaluntersuchung des Leitvermögens von Pulvern und anderen fein zerteilten Substanzen in Abhängigkeit von Natur und Dichte des dabei gegenwärtigen Gases in Angriff genommen.[1])

Das dabei gebrauchte Verfahren war analog der zur Messung der Wärmeleitung von Gasen meist verwendeten Abkühlungsmethode. Ein zylindrisches Glasgefäß, in welches ein ebenfalls zylindrisches Thermometer hineinreichte, diente zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz. Der reziproke Wert der zur Abkühlung des Thermometers zwischen zwei bestimmten Temperaturen (52·0° und 41·7°) erforderlichen Zeit war ein Maß für die relative Wärmeleitfähigkeit der den Zwischenraum zwischen Thermometergefäß und Gefäßwand ausfüllenden Substanz. Daraus wurde der Absolutwert durch Vergleichung mit den bekannten Leitungskoeffizienten der Luft [$k = 0{\cdot}0000565\ (1 + 0{\cdot}00213\ t)$ nach Winkelmann, Schwarze und Müller] auf Grund analoger, mit Luft und mit bloßem Vakuum (behufs Elimination der Strahlung) angestellter Messungen berechnet.

Die Substanzen, welche zur Untersuchung gelangten, lassen sich einteilen in «körnige» Pulver, welche aus gesonderten massiven Körnern bestehen [wie: Quarzsand, durch Zerreiben desselben und Schlämmen gewonnenes Quarzpulver, durch mechanisches Pulverisieren erzeugte Metallpulver, Schmirgelpulver, durch Destillation gewonnener Zinkstaub (in Benzin geschlämmt), Reismehl, Lycopodiumpulver] und in Pulver von «schwammiger» Struktur,[2]) welche aus Bröckchen von meist undefinirbarer Größe bestehen, die selber aus schwammigen Massen, oder dicht verfilzten oder zusammenklebenden kleineren Teilchen zusammengesetzt sind (wie Ruß, Magnesia usta auf nassem Wege durch Füllung erzeugtes Kupferoxyd, Kieselgur, Korkpulver u. dgl.)

Behufs Illustrierung des sehr umfangreichen Beobachtungsmaterials möge an dieser Stelle nur auf einige charakteristische Beispiele hingewiesen werden, welche in Fig. 1 graphisch dargestellt sind. Die Kurven entsprechen der Abhängigkeit des Wärmeleitungskoeffizienten k (cal pro cm² und sec.) vom Luftdruck, welch letzterer in logarithmischer Skala aufgetragen ist, und zwar bedeutet: 1. Quarzsand (Korngröße 0·26 Millimeter); 2. Zinkstaub (Durchmesser der kugelförmigen Körner 0·028 Millimeter); 3. Feiner Zinkstaub (Durchmesser 0·0062 Millimeter); 4. Reismehl (Körner zirka 0·003 Millimeter); 5. Kieselgur; 6. Lampenruß.

Bei der Diskussion der Versuchsresultate muß man bedenken, daß sich die Wärmeleitung in Pulvern und ähnlichen Substanzen aus drei Einzelfaktoren zusammensetzt:

1. Direkte Strahlung zwischen benachbarten, auf verschiedenen Temperaturen befindlichen Körnern: «Strahlungsleitung».

[1]) Bezüglich Zahlenangaben und sonstiger Details siehe Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau 1910, Mai.

[2]) Unter dem Mikroskop leicht unterscheidbar: erstere zerfallen infolge Klopfens mit dem Finger in einen Haufen von Körnern, letztere bilden immer zusammenhängende Massen.

2. Leitung durch die Kontaktflächen anliegender Körner und durch die Körnersubstanz: «Kontaktleitung».

3. Leitung zwischen anliegenden Körnern durch den gaserfüllten Zwischenraum: «Gasleitung».

Bei vollständiger Evakuierung bleiben nur die ersten zwei Faktoren, verbunden mit der immer als unbekannte Fehlerquelle noch dazukommenden Leitung durch den Stiel des Thermometers, übrig, welche zusammen meist kaum 1 Prozent des unter normalem Druck beobachteten Wärmetransportes

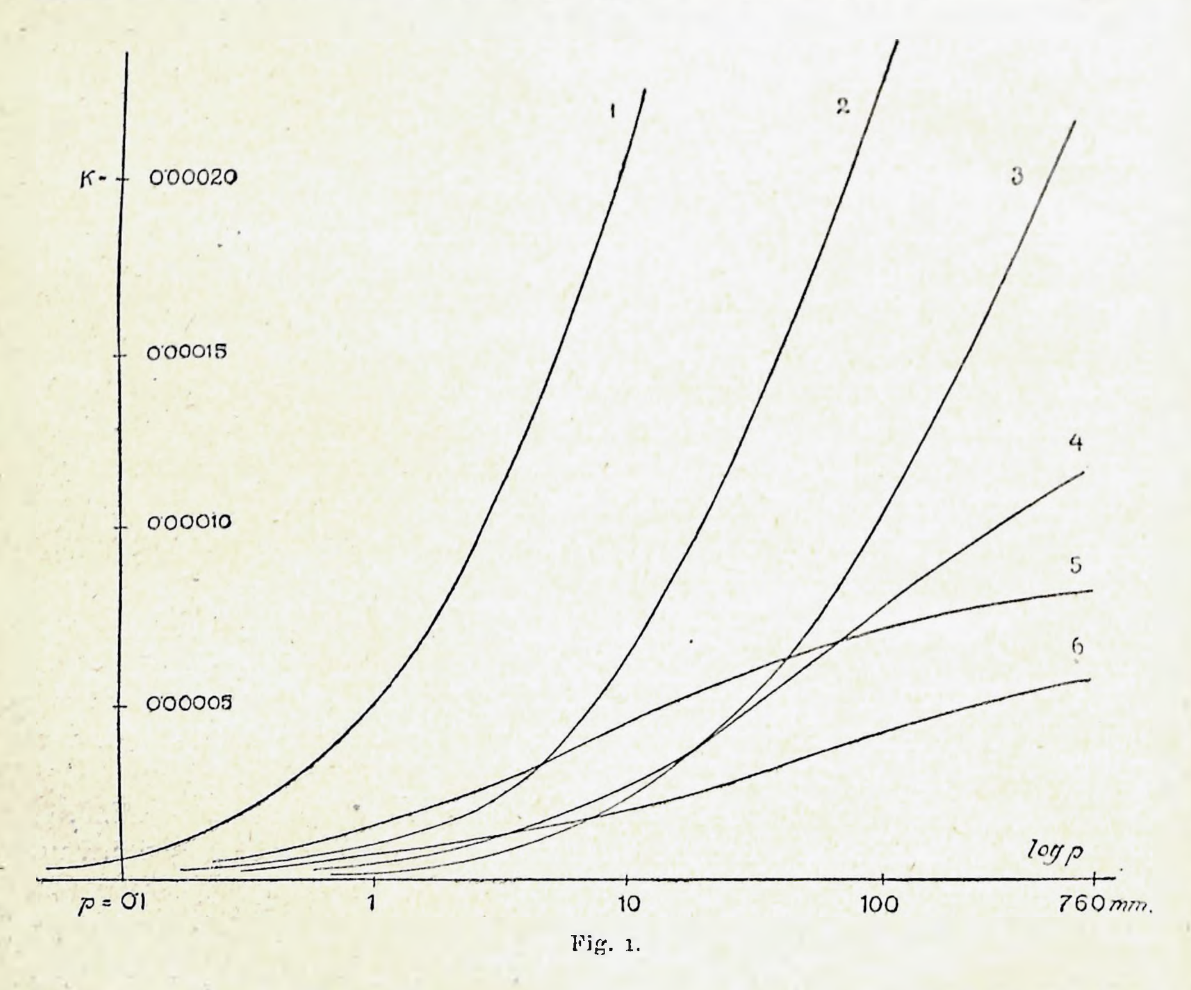


Fig. 1.

betragen. Durch Subtraktion dieser «Vakuumleitung» von der gesamten Wärmeleitung erhalten wir somit die «Gasleitung», welche unter normalen Verhältnissen fast ausschließlich in Betracht kommt, aber bei fortschreitender Evakuierung sukzessive abnimmt.

Wenden wir uns vorerst zur Betrachtung dieses letzteren Faktors, der «Gasleitung».

Vor allem bemerken wir in seiner Abhängigkeit vom Gasdruck einen deutlichen Unterschied zwischen den verschiedenen Substanzen, welche sich auch in den Kurven der Fig. 1 zu erkennen gibt. Allgemeine, exakte Gesetzmäßigkeiten weisen nämlich in dieser Beziehung nur die körnigen Pulver

auf, und zwar jene, welche aus Körnern einer an sich gut leitenden Substanz bestehen (z. B. Metalle, Quarz). Es zeigt sich, daß die Kurven für diese Pulver untereinander ähnlich sind und sich angenähert durch Parallelverschiebung längs der Abszissenachse ineinander überführen lassen, das heißt, daß sie angenähert in eine Formel von der Gestalt $k = f(Ep)$ zusammengefaßt werden können, wo p den Luftdruck, f eine gemeinschaftliche Funktion, E eine für jedes Pulver charakteristische Konstante bedeutet, welche in der Art mit der Korngröße zusammenhängt, daß die Pulver umso schlechter leiten, je kleiner die Korngröße ist.

Diese Verhältnisse lassen sich vom Standpunkt unserer jetzigen Kenntnisse über den Mechanismus der Wärmeleitung in Gasen vollständig erklären.

Erinnern wir uns vor allem an die Versuche Stefans, Winkelmanns, Kundt und Warburgs, Schleiermachers und anderer, welche bewiesen haben, daß in Übereinstimmung mit den Folgerungen der kinetischen Gastheorie der Wärmeleitungskoeffizient der Gase — wenigstens bis zu Drucken von einigen Zentimetern Quecksilber — vom Druck unabhängig ist. Meine eigenen Untersuchungen, welche später durch Gehrckes Arbeit bestätigt wurden, haben das Gebiet, innerhalb dessen die Konstanz des Wärmeleitungskoeffizienten gilt, bis zu Verdünnungen von der Größenordnung eines Hundertstel Millimeters erweitert, und haben erwiesen, daß die mit der Evakuierung auftretende Abnahme der Wärmeleitung auf einem eigenartigen Phänomen beruht, nämlich auf dem Auftreten eines «Temperatursprunges» zwischen der Oberfläche der festen Körper und der anliegenden Gasschichte, welcher in seiner Wirkung sich auch als eine Art Übergangswiderstand auffassen läßt. Gleichzeitig habe ich auch gezeigt, daß aus der kinetischen Gastheorie eine solche Erscheinung vorausberechnet werden kann.[1])

Der zwischen zwei in der Entfernung l einander gegenüberliegenden Wänden, von der Temperatur t_1, t_2, übergehende Wärmefluß ist zufolge diesen Untersuchungen nicht wie sonst gesetzt wird $\frac{k(t_2-t_1)}{l}$, sondern $\frac{k(t_2-t_1)}{l+2d}$, wobei die den Übergangswiderstand bestimmende Größe d ungefähr der mittleren Weglänge der Gasmoleküle entspricht, die bekanntlich dem Gasdrucke umgekehrt proportional ist. Ein charakteristisches Kennzeichen dieser Erscheinung ist somit ihre Abhängigkeit von den Gefäßdimensionen: sie macht sich desto mehr bemerkbar, je größer $\frac{d}{l}$, also je kleiner die Dimensionen des Gasraums sind.

Wendet man nun diese Resultate auf den Fall eines Pulvers an, welches aus kugelförmigen Körnern einer gut leitenden Substanz besteht, so kann man für dessen durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit eine (für kleine Ver-

---

[1]) M. Smoluchowski: Ann. d. Phys. 64, 101, 1898; Wien, Akadem. L. W. Sitzungsbericht 107, 304, 1898; 108, 5, 1899; Philos. Mag. 46, 192, 1898; Gehrcke: Ann. d. Phys. 2, 102, 1900.

dünnungen gültige) Näherungsformel theoretisch ableiten (siehe loc. cit. Anzeiger der Krakauer Akademie der Wissenschaften, 1910):

$$k = A\,k_0 \log\left(1 + \frac{a\,p}{d_0\,p_0}\right)$$

worin a den Radius der Körner, p den Gasdruck, p_0 den normalen Druck, d_0 den dabei bestehenden Wert von d, k_0 die Wärmeleitfähigkeit des Gases bedeutet und A eine von der Anordnung der Körner abhängige Konstante ist.

Mittels dieser Formel, welche somit wirklich die empirisch gefundene Gestalt $k = f(E\,p)$ besitzt, lassen sich tatsächlich die Messungen, welche an dem aus kugelförmigen Körnern bestehenden Zinkstaub gemacht wurden, sehr gut darstellen und näherungsweise werden auch die mit den anderen Pulvern jener Art gewonnenen Resultate wiedergegeben. Dabei ergibt sich für d_0 wirklich ein der Größe der freien Weglänge der Gasmoleküle ungefähr entsprechender Wert [für Luft bei Atmosphärendruck: $d_0 = 1{\cdot}13 .\ 10^{-5}$ cm], und auch die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Korngröße und von der Natur des Gases (bei Verwendung von H_2, CO_2) stimmen, soweit in Anbetracht der Fehlerquellen erwartet werden konnte, mit jener Formel überein.

So können wir wohl behaupten, daß uns diese theoretischen Betrachtungen den Mechanismus der Wärmeleitung, auch soweit solche körnige Pulver in Betracht kommen, klargelegt haben. Nun können wir in allgemeineren Umrissen auch die in anderen Fällen auftretenden Erscheinungen verstehen. Ist die Körnersubstanz kein im Verhältnis zur Gasleitung ideal guter Leiter, was bei genügend hohem Gasdruck für jedes Pulver eintreten wird, so muß sich ihr Einfluß in einer Verminderung der beobachteten Wärmeleitung kenntlich machen. Dies wurde z. B. bei höherem Drucke bei Schmirgel beobachtet, ist schon bei niedrigeren Drucken bei Lycopodium und bei Reismehl [siehe Fig. (1), Kurve 4] ersichtlich.

In gewisser Hinsicht analog müssen sich die schwammigen Pulver verhalten [siehe Fig. (1), Kurve 5, 6]. Insbesondere verstehen wir auch, warum zum Beispiel bei so lockeren Pulvern wie Korkpulver und Kieselgur die Leitfähigkeit bei höherem Druck wenig veränderlich ist (etwas größer als jene der Luft) und die Verminderung erst bei relativ größerer Verdünnung sich stark bemerkbar macht, da ja der Effekt des Übergangswiderstandes bei desto größerer Evakuierung auftritt, je größer die Dimensionen der mit Gas erfüllten Zwischenräume sind.

Auch erklärt sich das eingangs erwähnte Verhalten von Ruß: daß dessen Leitfähigkeit kleiner ist als jene der Luft, ist einfach auf dessen zarte Struktur und die große Anzahl der einen Übergangswiderstand aufweisenden Trennungsflächen zwischen Kohlenteilchen und Luft zurückzuführen. Bemerkenswert ist aber hiebei der den Einfluß der Korngröße demonstrierende Umstand, daß bei hoher Evakuierung feine Metallpulver [siehe auch Fig. (1)] schlechtere Leiter werden als Ruß.

Wird die Verdünnung des Gases so weit getrieben, daß die mittlere Weglänge der Gasmoleküle bei weitem größer ist als die Dimensionen der Zwischenräume zwischen den Körnern der Pulver, so ist die Anwendung der vorher abgeleiteten Formel nicht mehr berechtigt. Dann läßt sich aber vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus unmittelbar einsehen, daß die durch das Gas übergehende Wärme der Anzahl der pro Sekunde auf die Oberfläche der Körner auftreffenden Gasmoleküle, somit dem Gasdrucke proportional sein muß. Tatsächlich ist auch in den Versuchen zu erkennen, daß das Verhältnis der Gasleitung zum Gasdruck sich bei großer Evakuierung konstanten Werten nähert.

Gehen wir nun zur Besprechung der bei vollständiger Evakuierung herrschenden Verhältnisse über. Zur Illustrierung möchte ich vorerst einige Zahlenangaben vorausschicken. Es betrug die Abkühlungszeit des Thermometers im Vakuum 191·9 Sekunden, wurde das Gefäß und das Thermometer versilbert, also ein Dewarsches Gefäß hergestellt, so stieg die Abkühlungszeit auf 1236 Sekunden, woraus folgt, daß der Wärmefluß in letzterem Falle (infolge Reststrahlung, Restleitung und Stielleitung) zirka 16 Prozent der normalen Strahlung betrug. Waren jedoch Pulver in das unversilberte Gefäß eingefüllt, so betrug die Abkühlungszeit im Vakuum, je nach Art des Pulvers, 415 bis 2467 Sekunden.

Es zeigt sich somit das unerwartete Resultat, daß die Einfüllung eines Pulvers in den leeren Zwischenraum dessen Wärme-Isolierung soweit zu verbessern vermag, daß sie hierin sogar das Dewarsche Verfahren übertrifft. Es ist aber nicht leicht, hierüber präzise quantitative Angaben zu machen und die verschiedenen hiebei mitwirkenden Faktoren klar zu sondern.

Vor allem gilt dies in bezug auf die Leitung durch den das Thermometergefäß tragenden Stiel. Experimentell läßt sich dieselbe aus unseren Versuchen nicht bestimmen, berechnet man sie aus den Dimensionen des Stiels und der Wärmeleitfähigkeit des Glases, so erhält man eine Abkühlungszeit, welche der längsten überhaupt beobachteten von 2467 Sekunden nahekommt, so daß in jenen best isolierenden Pulvern für die vorhin als «Strahlungsleitung» und «Kontaktleitung» bezeichneten Faktoren fast gar nichts übrig bleiben würde.

Was übrigens die Strahlungsleitung anbelangt, so läßt sich diese für den Fall einer schwarzen Kornsubstanz leicht abschätzen. Die Strahlung der Flächeneinheit gegen eine um einen Grad kältere Umgebung beträgt ungefähr $s = 10^{-4}$ (cal. pro sec.). Sind die Körner des Pulvers kubisch angeordnet, so beträgt die Temperaturdifferenz angrenzender Schichten $d\,t = 2a$, falls das Temperaturgefälle einen Grad pro cm beträgt. Somit würde infolge innerer Strahlung die Wärmemenge $2\,a\,s$ die Querschnittseinheit passieren und dies wäre der Wert der «Strahlungsleitung». Berechnet man diese Größen, so findet man z. B. für Körner von der Größe des verwendeten Quarzsandes $2{\cdot}6.\ 10^{-6}$, für Lycopodiumpulver $0{\cdot}3.\ 10^{-6}$. Beim Quarzsand mag somit diese innere Strahlung erheblich bei der «Vakuumleitung» mitwirken

insbesondere da der Quarz teilweise diatherman ist, dagegen ist ihr Einfluß bei den feineren Pulvern, insbesondere auch bei spiegelnden Metallpulvern recht gering.

Bezüglich der als «Kontaktleitung» bezeichneten Erscheinung läßt sich wohl soviel voraussehen, daß sie desto weniger mitspielen dürfte, je scharfkantiger die Körner, je härter die Kornsubstanz, je geringer deren Wärmeleitfähigkeit und je geringer der die Körner aneinanderpressende Druck ist, doch würde man von vornherein kaum erwartet haben, daß sie so kleine Werte erhalten kann, wie aus dem oben angeführten hervorgeht. Es möge noch bemerkt werden, daß sich der Einfluß mechanischen Zusammendrückens tatsächlich deutlich beobachten läßt, sonst werde ich diesen Gegenstand hier nicht näher erörtern, da die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen sind.

Soviel ist jedoch schon aus dem bisher Gesagten ersichtlich, daß wir in der Verwendung evakuierter Pulver ein neues Wärme-Isolierungsverfahren kennen gelernt haben, welches unter Umständen den bisher üblichen Verfahren überlegen sein kann und auch für die Praxis von Wert sein dürfte.[1])

In dieser Hinsicht möge insbesondere noch darauf hingewiesen werden, daß eine solche Wärme-Isolation den Vorteil gegenüber dem Dewarschen Verfahren bietet, daß man dieselbe durch Vergrößerung der Dicke der Zwischenschichte (welche in unseren Versuchen bloß 2·4 Millimeter betrug) beliebig verbessern kann, während in den Dewarschen Gefäßen die Dimensionen des evakuierten Zwischenraumes ohne Einfluß sind.

---

1) Ein diesbezügliches Patent ist angemeldet.

Lemberg, Physikalisches Institut der Universität.